

Clase 3

Transferencia de Energía (**U**)

- Llevar a un sistema de un estado de equilibrio a otro requiere transferir energía entre el sistema y el entorno. La transferencia puede ser desde el entorno hacia el sistema ($dU > 0$) o desde el sistema hacia el entorno ($dU < 0$).
- Hay dos formas de energía transferible desde o hacia un sistema termodinámico:
 - **Calor (Q)**: energía transferida a nivel microscópico y que se distribuye estadísticamente entre todas las partículas del sistema. Por ejemplo la energía transferida al poner en contacto térmico dos sistemas con distinta temperatura.
 - **Trabajo (W)**: energía transferida debido a la acción de una fuerza macroscópica ordenada que actúa sobre o desde el sistema.
- Es muy fácil transformar trabajo en calor y es muy difícil transformar calor en trabajo. Para lo último se requiere de un motor.

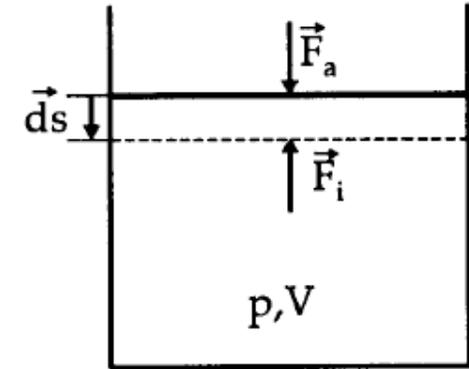
Trabajo (**W**)

- Definición mecánica del trabajo: “energía que se transfiere a un objeto al aplicar una fuerza **F** sobre una distancia **ds**”

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{s}$$

- Definición termodinámica del trabajo (**W**): **energía** que se **transfiere** entre el **sistema** y el **entorno** a causa de una fuerza macroscópica ordenada (interna o externa). Siempre va asociado a un cambio en una **variable extensiva** del sistema.
- Se requiere trabajo por ejemplo para cambiar el volumen (**V**), el número de partículas (**N**), la carga eléctrica (**q**), y otras variables extensivas.
- Dependiendo la dirección del cambio el trabajo puede ser efectuado por el sistema (**W < 0**, el sistema pierde energía) o sobre el sistema (**W > 0**, el sistema gana energía).

Trabajo (**W**)



- Trabajo Termodinámico:

- Ej: compresión de un gas en contra de su presión.

- Equilibrio: $\Rightarrow |\vec{F}_a| = |\vec{F}_i| = pA$

- Comprimir el gas una distancia infinitesimal **ds** para alcanzar un nuevo equilibrio requiere un trabajo:

$$\delta W = \vec{F}_a \cdot d\vec{s} = pA ds$$

- Como el gas ha sido comprimido (**dV < 0**) entonces

$$A ds = -dV \Rightarrow \delta W = -p dV$$

- Calcular el trabajo necesario para comprimir el gas un distancia finita (**s**) requiere conocer la ecuación de estado **p(V)**:

$$W = - \int_0^s p(V) dV$$

Trabajo (**W**)

- La **energía** transferida hacia o desde un **sistema** termodinámico siempre puede expresarse como el producto entre una **variable de estado intensiva** y un cambio (i.e. un **diferencial**) de una **variable de estado extensiva**.
- El trabajo mecánico está asociado a un cambio de volumen **dV** (diferencial de una variable extensiva) causado por una fuerza actuando en contra de la presión interna **p** (variable intensiva).

$$\delta W = -p dV$$

- Otros tipos de trabajo pueden expresarse en términos de otras variables. Por ejemplo el trabajo necesario para agregar una carga eléctrica **dq** (diferencial de una variable extensiva) a un sistema con carga **q** que genera un potencial eléctrico **Φ** (variable intensiva):

$$\delta W = \phi dq$$

- Notar la diferencia en el signo. Mientras que se requiere hacer trabajo sobre el sistema (**δW>0**) para comprimir un gas (**dV<0**) con presión positiva (**p>0**), también se requiere hacer trabajo (**δW>0**) para agregar una carga positiva (**dq>0**) a un sistema con carga positiva (**q>0**).

Trabajo (**W**)

Otros ejemplos:

presión	volumen	$\delta W = -p dV$
potencial eléctrico	carga	$\delta W = \phi dq$
potencial químico	numero de partículas	$\delta W = \mu dN$
tensión superficial	área	$\delta W = \sigma dA$
tensión	largo	$\delta W = J dL$

Uno puede convertir trabajo de un tipo en trabajo de otro tipo. En principio esto se puede hacer con 100% de eficiencia. En la práctica todo mecanismo que convierte trabajo de un tipo en otro tiene pérdidas, pero no hay una limitación física fundamental a la eficiencia.

Calor (Q)

- Si dos sistemas no están en equilibrio termodinámico y son puestos en contacto térmico alcanzarán un nuevo estado de equilibrio en el cual ambos tendrán la misma temperatura.
- La temperatura es una medida de la energía de las partículas del sistema, por lo tanto hay una transferencia de energía desde el sistema de mayor temperatura al de menor temperatura. A este tipo de transferencia de energía la llamamos **calor** (Q).
- La transferencia de calor suele estar ligada a un cambio en la temperatura. Podemos definir:

$$\delta Q = C dT$$

donde C es la “**capacidad calorífica**” del sistema, que tiene unidades de $[J K^{-1}]$. C es una variable extensiva.

Calor Específico (C_v , C_p)

$$\delta Q = C dT$$

- C es una variable extensiva. Si un sistema tiene el doble de masa que otro, necesita transferir el doble de calor (i.e. energía) para efectuar el mismo cambio de temperatura.
- El **calor específico** (c) es una variable intensiva que se define como la capacidad calorífica por unidad de masa [$J K^{-1} kg^{-1}$]:

$$c = \frac{C}{m}$$

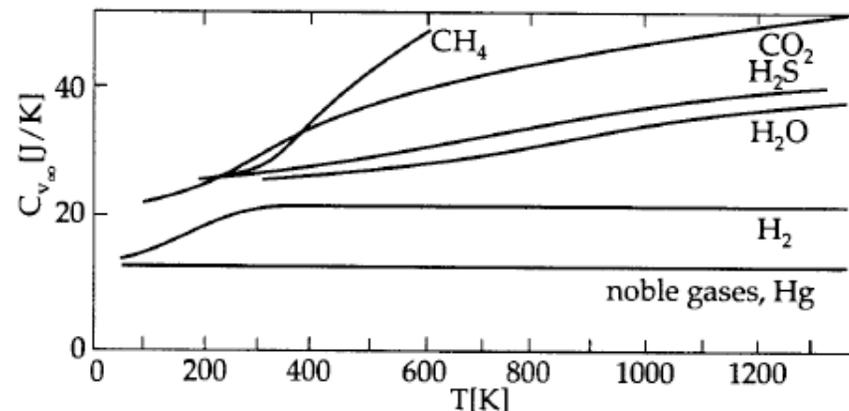
- Alternativamente, el **calor específico molar** (C_{mol}) se define como la capacidad calorífica por número de partículas en moles ($n = N/N_A$):

$$C_{mol} = \frac{C}{n}$$

Calor Específico (C_v , C_p)

$$\delta Q = C dT \quad c = \frac{C}{m}$$

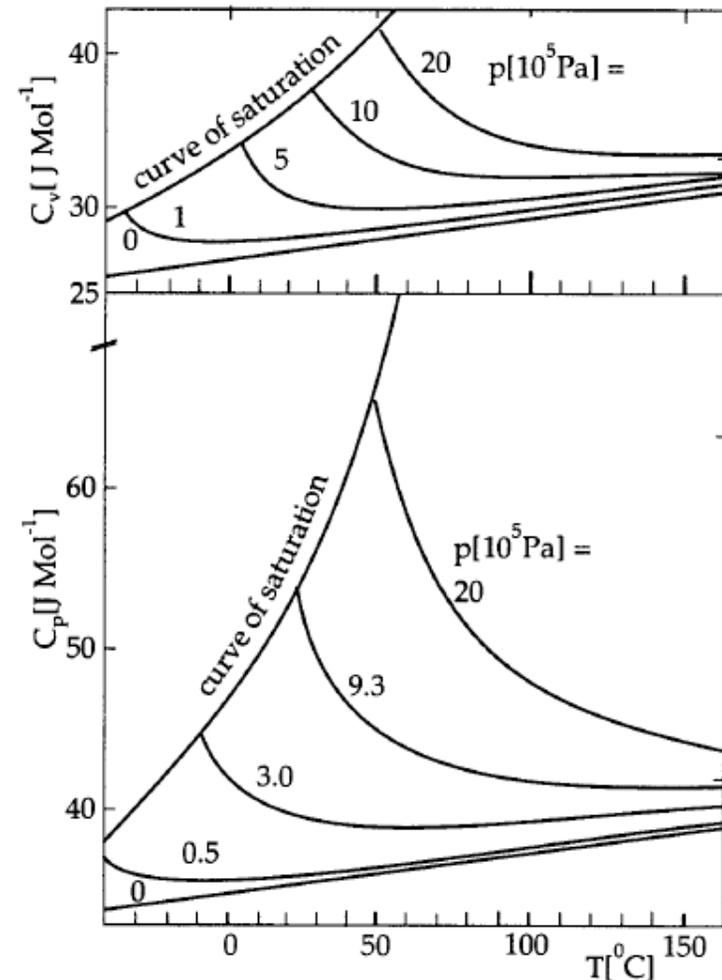
- Depende de la estructura molecular del sistema y de las condiciones bajo las que se transfiere el calor (i.e. $\mathbf{c=f(N,V,P,T)}$).
- Es más alto en sistemas que tienen un número mayor de grados de libertad ya que tienen una mayor capacidad para almacenar energía mas allá de la energía cinética de las partículas. Por ejemplo \mathbf{c} es más alto en gases polyatómicos que en gases monoatómicos.
- Para gases se suele medir a presión constante (C_p) o a volumen constante (C_v). Para líquidos y sólidos se suele medir solamente a presión constante.



Calor Específico (c_v , c_p)

$$\delta Q = C dT \quad c = \frac{C}{m}$$

- c_p suele ser mayor que c_v . En el primer caso algo de la energía dQ se transforma en trabajo para expandir el sistema, por lo tanto $c_p > c_v$.
- El calor específico aumenta con la presión y la densidad. Si la separación de las partículas es muy baja (**densidad y presión alta**) las fuerzas entre las partículas son importantes (i.e. fuera del régimen de gas ideal) y **el calor se puede almacenar como energía potencial** entre las partículas.
- A presión constante el calor específico **diverge ($dT=0$) a temperaturas muy bajas**. Esto suele indicar un **cambio de fase**.



Amoniaco NH_3